

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 5-32785)

(19) Japanese Patent Office (JP)
(11) Laid-open patent publication No. 5-32785
(43) Laid-open publication date: February 9, 1993
(54) Title of the Invention: PRODUCTION OF POLYSILANES
(21) Japanese Patent Application No. 03-259748
(22) Filing date: September 11, 1991
(31) Priority Number : 2-245122
(32) Priority Date: September 14, 1990
(33) Priority Country : JP
(72) Inventors: SAKAKURA TOSHIYASU, et al
(71) Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(page 3, right column, lines 48 to page 5, right column, line 14)

[0026] Example 1

A phenylsilane (1.0 ml, 8.04 mmol) solution of bis(pentamethylcyclopentadienyl) (bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.026 mmol) was stirred at 80°C in a nitrogen atmosphere for 2 days. Unreacted phenylsilane and a low-boiling point products were removed under a reduced pressure (30°C, 5 mmHg) to obtain an oily product (820 mg) which was a polysilane having very high viscosity. The physical property values of the obtained polysilane are shown below.

IR (neat) 2104 cm⁻¹ (ν_{Si-H})

916 cm⁻¹ (δ_{Si-H})

[0027] absorbance ratio of δ_{Si-H} to ν_{Si-H} of 0.51, ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.5-8.0 (br.m.Ph), 3.8-5.3 (br.m.SiH), integral ratio of Ph to SiH of about 5, FAB-MS (matrix, metanitrobenzyl alcohol). No parent ion was seen, and many fragment peaks having falling intensity were seen from an area having a mass number of 1,000 or more. Typical peaks are shown below.

m/e(relative intensity) 478 (Ph₄Si₆H, 8), 449 (Ph₄Si₅H, 18), 421 (Ph₄Si₄H, 15), 373 (Ph₃Si₅H₂, 20), 343 (Ph₃Si₄, 27), 315 (Ph₃Si₃,

20), 287 (Ph_3Si_2 , 20), 266 (Ph_2Si_4 , 18), 259 (Ph_3Si , 100).

Average molecular weight (GPC) 600

[0028] Example 2

When hydrobis(pentamethylcyclopentadienyl)neodymium (0.01 mmol) and phenylsilane (1.0 mmol) were mixed together at room temperature in a nitrogen atmosphere, hydrogen bubbles were violently produced. After stirring was continued for one day in this state, unreacted phenylsilane and a low-boiling point products were removed under a reduced pressure (30°C, 5 mmHg) to obtain a polymer having the same physical properties as in Example 1.

[0029] Examples 3 to 7

Polysilanes shown in Table 1 were obtained quantitatively by reacting

bis(pentamethylcyclopentadienyl) (bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.01 mmol) with phenylsilane (1.0 ml, 8.04 mmol) in a nitrogen atmosphere under agitation under conditions shown in Table 1.

[0030]

Table 1

Examples	Conditions	Product	Mw	Mw/Mn
3	Room temperature, 15 days	oil	520	1.26
4	80°C, 2 days	gum	780	1.37
5	100°C, 2 days	gum	990	1.54
6	130°C, 2 days	solid	1600	1.91
7	160°C, 7 days after 130°C, 2 days	solid	4830	3.09

Examples 8-9

A polysilane was obtained quantitatively by using hexylsilane (1 ml, 6.18 mmol) in place of phenylsilane to carry out a reaction under conditions shown in Table 2. FD-MS shows that dimer to pentamer were chain polymers and hexamer and others having 7

or more molecules of the same monomer were cyclic polymers.

[0031]

Table 2

Examples	Conditions	Product	Mw	Mw/Mn
8	80 °C, 2 days	oil	530	-
9	160 °C, 13 days	oil	950	1.25

[0000] Example 10

Bis(pentamethylcyclopentadienyl) (bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (3.15 mg, 0.05 mmol) and benzene (2 ml) were fed to a stainless steel autoclave (provided with a 37 ml glass insert) in a nitrogen atmosphere, 2.0 g (63 mmol) of tetrahydrofuran was injected at 31 atm., and a reaction was carried out in an oil bath at 100 °C for 3.5 days. The solvent and the low-boiling point products were removed under a reduced pressure (room temperature, 0.1 mmHg) to obtain 194 mg of a yellow polysilane powder.

IR (nujol) 2104 cm⁻¹, 897 cm⁻¹, 855 cm⁻¹, 671 cm⁻¹

[0032] Example 11

Bis(pentamethylcyclopentadienyl) (bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.05 mmol) and benzene (2 ml) were fed to a stainless steel autoclave (provided with a 37 ml glass insert) in a nitrogen atmosphere, and 1.2 g of hexahydrodisilane was injected. A reaction was carried out at 100 °C for 2 days and 16 hours. The solvent and the low-boiling point products were removed under a reduced pressure (room temperature, 0.01 mmHg) to obtain 693 mg of a yellow polysilane powder.

IR (nujol) 2108 cm⁻¹, 897 cm⁻¹, 857 cm⁻¹, 665 cm⁻¹

[0033] Example 12

Bis(pentamethylcyclopentadienyl) (bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.05 mmol) and benzene (2 ml) were fed to a stainless steel autoclave (provided with a 37 ml glass insert) in a nitrogen atmosphere, and methylsilane (1.0 g) was injected. A reaction was carried out at 100 °C for 2 days. The solvent and the low-boiling point products were removed under a reduced

pressure (room temperature, 0.01 mmHg) to obtain 604 mg of a yellow polysilane powder.

IR (nujol) 2080 cm⁻¹, 1245 cm⁻¹, 930 cm⁻¹

[0034] Example 13

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.05 mmol) and benzene (2 ml) were fed to a stainless steel autoclave (provided with a 37 ml glass insert) in a nitrogen atmosphere, and methylsilane (1.1 g) was injected. A reaction was carried out at 50°C for 2 days. The solvent and the low-boiling point products were removed under a reduced pressure (room temperature, 0.01 mmHg) to obtain 267 mg of a viscous oily polysilane.

IR (neat) 2116 cm⁻¹, 1249 cm⁻¹, 932 cm⁻¹

Mw 512

Mw/Mn 1.16

[0035] Example 14

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.05 mmol) and benzene (2 ml) were fed to a stainless steel autoclave (provided with a 37 ml glass insert) in a nitrogen atmosphere, and methylsilane (0.9 g) was injected. A reaction was carried out at room temperature for 3.5 days. The solvent and the low-boiling point products were removed under a reduced pressure (room temperature, 0.01 mmHg) to obtain 281 mg of a viscous oily polysilane.

IR (neat) 2114 cm⁻¹, 1249 cm⁻¹, 932 cm⁻¹

Mw 541

Mw/Mn 1.28

[0036] Example 15

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(bis(trimethylsilyl)methyl) neodymium (0.01 mmol) and 1,4-bis(silyl)benzene (3.32 mmol) were reacted with each other at 100°C in a nitrogen atmosphere for 2 days. An insoluble polysilane was obtained quantitatively.

IR (nujol) 2120 cm⁻¹, 915 cm⁻¹

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32785

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 77/60	NUM	8319-4 J		
B 01 J 31/22	X	8516-4 G		
C 01 B 33/04		6971-4 G		
33/08		6971-4 G		

審査請求 有 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-259748	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月11日	(72)発明者	坂倉 俊康 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学校研究所内
(31)優先権主張番号	特願平2-245122	(72)発明者	田中 正人 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学校研究所内
(32)優先日	平2(1990)9月14日	(72)発明者	小林 敏明 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学校研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)指定代理人	工業技術院化学校研究所長

(54)【発明の名称】 ポリシラン類の製造方法

(57)【要約】

【目的】ヒドロシラン類を原料とし、高活性、高選択性の優れたポリシラン合成触媒系としてランタノイド化合物を用いるポリシラン類の製造方法を提供する。

【構成】ランタノイド錯体存在下、ヒドロシラン類を反応させて、ポリシラン類を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ランタノイド錯体存在下、ヒドロシラン類を反応させる上で特徴とするポリシラン類の製造方法。

【請求項2】 ランタノイド錯体が下記一般式(I)または(II)で表わされる錯体または、これらの合体である請求項1記載の方法。



(式中、 C_p はシクロベンタジエニル基またはその置換体を、 L_n は任意のランタノイド金属を、 R はサマリウム、ユーロピウム、イッテルビウムのうちのいずれか一つを、 R は水素、1価の有機基または1価のシリル基を、表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリシラン類の製造法に関するものである。ポリシラン類は、シリコンカーバイド原料、フォトレジスト材料、導電性材料、サーモクロミック材料、非線形光学材料等として、その用途の拡大が期待されている有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシラン類は複数の塩素原子を有するシリコン化合物を原料として、アルカリ金属存在下、Wurtz 型の縮合反応を行わせることによって合成されている。ところが、このようなポリシラン合成法は、反応が激しく制御が困難である上に、発火の危険が高く取扱が困難なアルカリ金属をシラン化合物モノマーの2倍モル以上の多量に用いる必要がある。しかも生成するポリシランに微量の塩素が残存し、導電性を低下させる等の問題点があった。

【0003】 これに対し、最近、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、白金、コバルト、ニッケル、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の遷移金属錯体の存在下、ヒドロシランを脱水素縮合させることによって、ポリシラン類を合成する方法が提案されている（例えば特開平1-198631；Chemistry Letters 誌1989年、83 頁；ACS Symposium Series 360巻、89 頁、1988年 アメリカ化学会発行）。しかし、未だ、触媒活性が低い、副生物が多い等種々の問題点があり、工業的に満足すべき製造法とはいえない。一方、近年、遷移金属錯体触媒に代えてランタノイド金属の錯体を触媒反応に利用しようとする試みが活発になりつつあるが、触媒活性が報告されているのは、水素化、エチレン重合などごく少数の反応に限られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、このような事情に鑑みヒドロシラン類を原料とする高活性、高選択性の優れたポリシラン合成触媒系を開発することにある。さらに本発明の目的は、ランタノイ

ド化合物を用いるポリシラン類の製造方法を提供することにある。

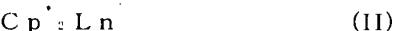
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題はランタノイド錯体を触媒としてヒドロシラン類を脱水素縮合することを特徴とするポリシラン類の製造方法により達成された。

【0006】 本発明で触媒として用いられるランタノイド錯体の中心金属としてはランタノイド元素（ランタン、セリウム、ブラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、デルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）のうちから選ばれる任意のものを用いることができ、好ましくはランタン、ネオジム、サマリウム、イッテルビウム、ルテチウムである。

【0007】 本発明で触媒として用いられるランタノイド錯体の配位子としては、ハロゲン、水素、アルキル、アラルキル、アリール、アルキルシリル、アリールシリル、オレフィン、ジエン、トリエン、テトラエン、シクロジエン、シクロトリエン、シクロテトラエン、アリル、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、シクロベンタジエニル、アルキルアミン、アリールアミン、ビリジル、アルキルホスフィン、アリールホスフィン、アルキルアリールホスフィン、アルキルイソシアニド、アリールイソシアニド、エーテル等を用いることができる。これらの配位子は、さらに置換基を有しているものも包含する。特に好ましい配位子としては水素、アルキル（好ましくは炭素原子数1～10のアルキル基、例えばメチル、トリメチルシリルメチル、ビス（トリメチルシリル）メチル、エチル、i-ブロピル、t-ブチル、ネオペンチル、ヘキシル）ベンタメチルシクロベンタジエニル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。本発明においてランタノイド錯体は好ましくは有機ランタノイド錯体である。

【0008】 本発明で触媒として用いられる金属錯体の構造としては下記一般式(I)または(II)で表されるものが特に好ましいが、これらに限定されるものではない。



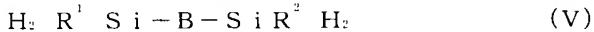
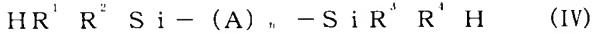
【0009】 (なお式中、 C_p はシクロベンタジエニル基またはその置換体、 L_n は任意のランタノイド金属、 R はサマリウム、ユーロピウム、イッテルビウムのうちのいずれか、 R は水素、1価の有機基または1価のシリル基を表わす。)

【0010】 上記一般式(I)において R で表わされる1価の有機基のうち、好ましい基としてはメチル、トリメチルシリルメチル、ビス（トリメチルシリル）メチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジルなどが挙げられ

* 記一般式 (III), (IV) または (V)

る。

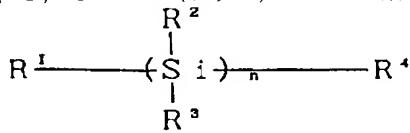
【0011】本発明で用いられるヒドロシラン類は、下*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素、ハロゲンまたは炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっていてよい。Aは置換または未置換のシリレン基、nは0または正の整数である。Bは2価の有機基である。) で表わされる。

【0012】一般式 (III), (IV) または (V) についてより詳しく説明すると、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるハロゲンの具体例としてはF、Cl、Br、炭化水素基としては炭素数1～10のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、i-ブロピル、ブチル、t-ブチル、ヘキシル、炭素数6～15のアリール基、例えばフェニル、1-ナフチル、P-トリル、その他ベンジルなどが表わされる。また、式中、Aで表わされる置換シリレン基としては、SiMe₂、SiHMe₂、SiHPHが挙げられ、式中、Bで表わされる2価の有機基としてはp-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレン、メチレン、エチレン、トリメチレンなどが挙げられる。

【0013】このようなヒドロシラン類として、具体的にはテトラヒドロシラン、メチルシラン、エチルシラン、n-ヘキシルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルシラン、ヘキサヒドロジシラン、1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメチルジシラン、1, 4-ビス(シリル)ベンゼン等を挙げることができ、好ましくはテトラヒドロシラン、メチルシラン、n-ヘキシルシラン、フェニルシラン、ヘキサヒドロジシラン、1, 4-ビス(シリル)ベンゼン※



(A)

【0021】(式中、 R^1 ～ R^4 は水素、ハロゲン、または炭化水素基であり、互いに同じであっても異なっていてよい。nは2以上の整数であり、上限は特に制限はないが好ましく $2 \leq n \leq 100,000$ である。)

【0022】ポリシランは高分子量である程好ましい。高分子のものの生成には、より高温で、より長時間反応することが有効である。

【0023】またポリシランが上記直鎖型(A)と環状型(B)の混合物で得られるときも特に両者を分離することなく種々の用途に使用することができる。

【0024】

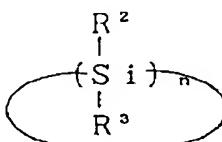
【発明の効果】本発明のポリシラン合成反応では、アルカリ金属を用いることなく、ランタノイド錯体を触媒として室温付近の温和な条件下、ヒドロシランから高収率でポリシラン類を得ることができ、その工業的意義は多大である。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0026】実施例1

ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) (ビス(トリメチルシリル)メチル) ネオジム (0.026 mmol)



(B)

のフェニルシラン（1.0ml、8.04mmol）溶液を窒素雰囲気下、80°Cで2日攪拌した。未反応のフェニルシラン及び低沸点生成物を減圧下に除去し（30°C、5mmHg）、非常に粘性の高いポリシランである油状物（820mg）を得た。得られたポリシランの物性値を以下に示す。

IR (neat) 2104cm⁻¹ (ν_{asym})

916cm⁻¹ (δ_{sym})

【0027】 δ_{sym} と ν_{asym} のAbsorbance比0.51¹

H-NMR (CDCl₃) δ 6.5 8.0 (br, m, Ph), 3.8 5.3 (br, m, SiH). PhとSiHの積分比約5. FAB-MS (マトリックス、メタニトロベンジルアルコール)。親イオンは見えず、質量数1000以上との領域から強度の漸減する多数のフラグメントピークが認められた。代表的ピークを以下に示す。m/e(relative intensity) 478 (Ph₂Si₂H, 8), 449 (Ph₂Si₁H, 18), 421 (Ph₂Si₁H, 15), 373 (Ph₂Si₁H, 20), 343 (Ph₂Si₁, 27), 315 (Ph₂S*

表1

実施例 条件

3	室温、15日
4	80°C、2日
5	100°C、2日
6	130°C、2日
7	130°C 2日その後160°C 7日

実施例8～9

実施例3においてフェニルシランに代えてヘキシリシラン（1ml、6.18mmol）を用いて表2の条件で反応させ

表2

実施例 条件

生成物	Mw	Mw/Mn
oil	520	1.26
gum	780	1.37
gum	990	1.54
solid	1600	1.91
solid	4830	3.09

* 1, 20), 287 (Ph₂Si₁, 20), 266 (Ph₂Si₁, 18), 259 (Ph₂Si₁, 100)。平均分子量 (GPC) 600

【0028】実施例2

ヒドロビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ネオジム (0.01mmol) とフェニルシラン (1.0mmol) を窒素雰囲気下、室温で混合すると水素の気泡が激しく発生した。そのまま1日攪拌を続けた後、未反応のフェニルシラン及び低沸点生成物を減圧下に除去することにより（30°C、5mmHg）、実施例1と同様の物性を示す

10 ポリマーを得た。

【0029】実施例3～7

ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) (ビス(トリメチルシリル)メチル) ネオジム (0.01mmol) とフェニルシラン (1.0ml, 8.04mmol) を窒素雰囲気下、表1の条件でかき混ぜながら反応させ、表1のポリシランを定量的に得た。

【0030】

生成物	Mw	Mw/Mn
oil	520	1.26
gum	780	1.37
gum	990	1.54
solid	1600	1.91
solid	4830	3.09

※せ、ポリシランを定量的に得た。FD-MSは、2～5量体は鎖状、6量体以上は環状であることを示した。

【0031】

生成物	Mw	Mw/Mn
oil	530	—
oil	950	1.25

16時間反応させた。溶媒及び低沸点物を減圧下に除去し（室温、0.01mmHg）、ポリシラン、黄色粉末を693mg得た。

IR(nujol)、2108cm⁻¹、897cm⁻¹、857cm⁻¹、665cm⁻¹、671cm⁻¹

【0033】実施例12

40 ステンレス製オートクレーブ（37mlガラスインサート付）に窒素雰囲気下、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) (ビス(トリメチルシリル)メチル) ネオジム (0.05mmol)、ベンゼン (2ml)を入れ、メチルシラン (1.0g) 壓入した。100°Cで2日反応させた。溶媒及び低沸点物を減圧下に除去し（室温、0.1mmHg）、ポリシランの黄色粉末を604mg得た。

IR (nujol) 2080cm⁻¹、1245cm⁻¹、930cm⁻¹、

【0034】実施例13

50 ステンレス製オートクレーブ（37mlガラスインサート

【0032】実施例11

ステンレス製オートクレーブ（37mlガラスインサート付）に窒素雰囲気下、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) (ビス(トリメチルシリル)メチル) ネオジム (0.05mmol)、ベンゼン (2ml)を入れ、ヘキサヒドロジシランを1.2g 壓入した。100°Cで2日と

付) に窒素雰囲気下、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(ビス(トリメチルシリル)メチル)ネオジム(0.05mmol)、ベンゼン(2ml)を入れ、メチルシラン(1.1g)圧入した。50°Cで2日間反応させた。溶媒及び低沸点物を減圧下に除去し(室温、0.1mmHg)、粘稠な油状物としてポリシラン26.7mg得た。

IR(neat) 2116cm⁻¹、1249cm⁻¹、932cm⁻¹、

Mw 512

Mw/Mn 1.16

【0035】実施例14

ステンレス製オートクレーブ(37mlガラスインサート付)に窒素雰囲気下、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(ビス(トリメチルシリル)メチル)ネオジム(0.05mmol)、ベンゼン(2ml)を入れ、メチル

シラン(0.9g)圧入した。室温で3.5日間反応させた。溶媒及び低沸点物を減圧下に除去し(室温、0.1mmHg)、ポリシランの粘稠な油状物を28.1mg得た。

IR(neat) 2114cm⁻¹、1249cm⁻¹、932cm⁻¹、

Mw 541

Mw/Mn 1.28

【0036】実施例15

ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(ビス(トリメチルシリル)メチル)ネオジム(0.01mmol)と1,4-ビス(シリル)ベンゼン(3.32mmol)を窒素雰囲気下で100°C2日間反応させた。不溶性のポリシランが定量的に得られた。

IR(nujol) 2120cm⁻¹、915cm⁻¹、